

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-308890

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2002-111522

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 15.04.2002

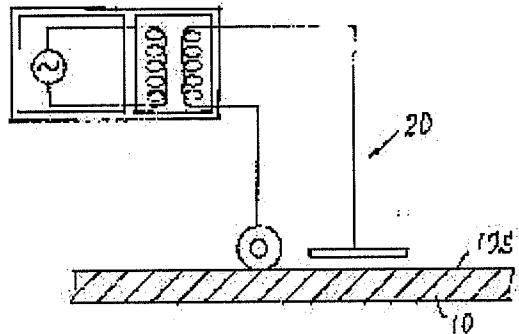
(72)Inventor : NAKAZAWA KAZUMA  
SUGIO DAISUKE  
INO FUMITAKA

## (54) SOLAR BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solar battery utilizing a photocatalyst, particularly, a solar battery having a largely wide utilization range by allowing convenient formation of a photocatalyst layer.

**SOLUTION:** In the solar battery, a light-transmissive conductive film to be an anode electrode is formed on a transparent resin plate surface of a soft material, hydrophilic treatment is given to the surface, a titanium oxide aqueous solution is applied thereto to form the photocatalyst layer, the surface is impregnated with a pigment sensitizer, and the transparent resin plate surface having the conductive film to be the cathode electrode is formed as a counter electrode with an electrolytic solution layer therebetween. The titanium oxide aqueous solution forming the photocatalyst layer is an anatase titanium oxide aqueous solution, and the hydrophilic treatment is corona discharge treatment, plasma discharge treatment, ultraviolet treatment or ozone treatment.



P, 1-2

Claim 1. A solar cell characterized in that:

an optically transparent conductive layer to be used as an anode is formed on a transparent resin board surface;

the surface of said conductive layer is provided with a hydrophilic treatment;

said surface is coated with an aqueous solution of titanium oxide, whereby a photocatalytic layer is formed;

the surface thereof is impregnated with a dye sensitizer; and

a conductive layer serving as a cathode electrode is formed as a counter electrode, with an electrolyte layer sandwiched in-between.

Claim 3. The solar cell described in Claim 2 wherein said transparent resin board surface is made of a PET, PP, PC or acrylic resin film.

P, 3

[0006]

The aqueous solution of titanium oxide forming said photocatalytic layer is an aqueous solution of anatase titanium oxide, and preferably contains amorphous type titanium peroxide. A photocatalyst is formed on the conductive film by baking it at a temperature of 60 to 160 degrees Celsius.

[0027]

The following describes the corona discharge treatment as a first example of the hydrophilic treatment. When the surface of the coated layer is provided with corona treatment, a highly reactive activating group is generated on the surface of the coated layer due to the collision of electrons by the corona discharge and the action of the ozone and ultraviolet rays generated on a secondary basis. This process enhances the wettability and reaction properties with respect to the coated layer, and greatly improves the adhesive property.

[0029]

In the hydrophilic treatment of the aforementioned surface by corona discharging and various other forms of processing to be described later, the contact angle of water is preferably in the range from 10 to 40 degrees. If the contact angle is equal to or greater than 40 degrees, the aqueous solution to be coated will be repelled and uniform film coating will be difficult. When the contact angle is equal to or greater than 10 degrees, a sufficient amount of aqueous solution can be coated.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-308890

(P2003-308890A)

(43)公開日 平成15年10月31日 (2003.10.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

識別記号

F I

H 01 M 14/00  
H 01 L 31/04

テーマコード(参考)

P 5 F 0 5 1  
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願2002-111522(P2002-111522)

(22)出願日

平成14年4月15日 (2002.4.15)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン  
東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 中沢 一真

川崎市多摩区中野島4-21-20

(72)発明者 杉生 大輔

東京都小平市小川東町3-5-5-455

(72)発明者 井野 文隆

東京都西東京市西原町4-3-32-9-303

(74)代理人 100086896

弁理士 鈴木 悅郎 (外1名)

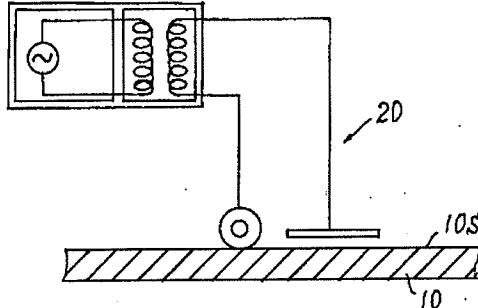
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】本発明は、光触媒を利用した太陽電池に関するものであり、詳しくは、光触媒層の形成を簡便ならしめ、かつ太陽電池の利用範囲を大きく広げようとするものである。

【解決手段】柔軟な素材の透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、この表面を親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して光触媒層を形成し、この表面に色素増感剤を含浸させ、電解液層を挟んで、対極として、カソード電極となる導電性膜を有する透明樹脂板面が形成されてなる太陽電池であり、上記光触媒層を形成する酸化チタン水溶液はアナターゼ型酸化チタン水溶液で、上記親水処理がコロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線処理、オゾン処理である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、該導電性膜の表面を親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して光触媒層を形成し、この表面に色素増感剤を含浸させ、電解液層を挟んで、対極として、カソード電極となる導電性膜を有する透明樹脂板面が形成されてなることを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 上記透明樹脂板面が柔軟性のある素材である請求項1記載の太陽電池。

【請求項3】 透明樹脂板面がP E T、P P、P C、アクリル樹脂フィルムである請求項2記載の太陽電池。

【請求項4】 上記光触媒層を形成する酸化チタン水溶液はアナターゼ型酸化チタン水溶液である請求項1乃至3いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項5】 上記酸化チタン水溶液がアモルファス型過酸化チタンを含有する請求項1乃至4いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項6】 光触媒を導電膜に形成する際に、60～160°Cで焼き付けて形成する請求項1乃至5いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項7】 上記親水処理がコロナ放電処理である請求項1乃至6いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項8】 上記親水処理がプラズマ放電処理である請求項1乃至6いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項9】 上記親水処理が紫外線処理である請求項1乃至6いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項10】 上記親水処理がオゾン処理である請求項1乃至6いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項11】 上記電解液がレドックス酸化還元溶液である請求項1乃至10いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項12】 上記電解液がI<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sub>2</sub>水溶液である請求項11項記載の太陽電池。

【請求項13】 上記電解液が多孔質シートに含浸させた請求項1乃至12いずれか1項記載の太陽電池。

【請求項14】 透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、該導電性膜の表面を親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して光触媒層を形成し、更にこの表面に色素増感剤を含浸させ、電解液層を挟んで、対極として、カソード電極となる導電性膜を有する透明樹脂板面が形成されてなることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項15】 上記透明樹脂板面が柔軟性のある素材である請求項14記載の太陽電池の製造方法。

【請求項16】 透明樹脂板面がP E T、P P、P C、アクリル樹脂フィルムである請求項15記載の太陽電池の製造方法。

【請求項17】 上記光触媒層を形成する酸化チタン水溶液はアナターゼ型酸化チタン水溶液である請求項14乃至16いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項18】 上記酸化チタン水溶液がアモルファス

型過酸化チタンを含有する請求項14乃至17いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項19】 光触媒を導電膜に形成する際に、60～160°Cで焼き付けて形成する請求項15乃至18いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項20】 上記親水処理がコロナ放電処理である請求項14乃至19いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項21】 上記親水処理がプラズマ放電処理である請求項14乃至19いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項22】 上記親水処理が紫外線処理である請求項14乃至19いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項23】 上記親水処理がオゾン処理である請求項14乃至19いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項24】 上記電解液がレドックス酸化還元溶液である請求項14乃至23いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項25】 上記電解液がI<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sub>2</sub>水溶液である請求項24項記載の太陽電池の製造方法。

【請求項26】 上記電解液が多孔質シートに含浸させた請求項14乃至25いずれか1項記載の太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒を利用した太陽電池に関するものであり、詳しくは、その構成を改良して太陽電池としての利用範囲の拡大を目的としたものである。

【0002】

【従来の技術】湿式の太陽電池は、一对の電極と電解質とから構成され、上記電極はガラスの表面に光透過性の例えば酸化錫からなる導電性層を設けて構成されるのが一般的である。そして、電池の心臓部である光触媒層は酸化チタンの粉末をポリエチレングリコールに混ぜ、ペースト状にして導電性層上に塗布して500°Cの高温で焼き付ける方法が採られている。

【0003】しかるに、上記した従来の方法にあっては、光触媒層の高温での焼き付けによりエネルギーを多く必要とし、ライフサイクルコストが上昇し、環境を悪化させることとなっている。更には、透明板にガラス基板を用いているためにその使用範囲が限定されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来の技術を改良することを目的としたものであり、特に言えば、光触媒層の形成を簡便ならしめ、かつ太陽電池の利用範囲を大きく広げようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の第1は、透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、この表面を親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して光触媒層を形成し、この表面に色素増感剤を含浸させ、電解液層を挟んで、対極として、カソード電極となる導電性膜を有する透明樹脂板面が形成されてなることを特徴とする太陽電池であり、好ましくは、上記透明樹脂板面が柔軟性のあるP E T、P P、P C、アクリル樹脂フィルム等の素材である。

【0006】上記光触媒層を形成する酸化チタン水溶液はアナターゼ型酸化チタン水溶液であり、好ましくは、酸化チタン水溶液がアモルファス型過酸化チタンを含有するもので、光触媒を導電膜に形成する際に、60～160℃で焼き付けて形成するものである。

【0007】更に好ましくは、上記親水処理がコロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線処理、オゾン処理を行うのがよく、親水化による水の接触角は10～40度程度がよい。

【0008】電解液について述べれば、電解液がレドックス酸化還元溶液であり、特にI<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>2</sub>水溶液で、この電解液が多孔質シートに含浸させた太陽電池である。

【0009】本発明の第2は、透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、この表面を親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して光触媒層を形成し、更にこの表面に色素増感剤を含浸させ、電解液層を挟んで、対極として、カソード電極となる導電性膜を有する透明樹脂板面が形成されてなることを特徴とする太陽電池の製造方法であり、上記透明樹脂板面が例えばP E T、P P、P C、アクリル樹脂フィルム等の柔軟性のある素材である。

【0010】上記光触媒層を形成する酸化チタン水溶液はアナターゼ型酸化チタン水溶液であり、好ましくは、酸化チタン水溶液がアモルファス型過酸化チタンを含有するもので、光触媒を導電膜に形成する際に、60～160℃で焼き付けて形成するものである。

【0011】更に好ましくは、上記親水処理がコロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線処理、オゾン処理を行うのがよく、親水化による水の接触角は10～40度程度がよい。

【0012】電解液について述べれば、電解液がレドックス酸化還元溶液であり、特にI<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sub>2</sub>水溶液で、この電解液が多孔質シートに含浸させたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明を第1の発明に基づいて更に具体的に実施の形態について述べれば、透明樹脂板面にアノード電極となる光透過性の導電性膜を形成し、この表面をコロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線処理、オゾン処理等を行って親水処理し、酸化チタン水溶液を塗布して低温にて焼き付けて光触媒層を形成し、更にこの表面に色素層を形成し、電解液層を挟んでカソード電極となる導電性膜を形成してなる太陽電池である。

【0014】さて、光触媒を利用した太陽電池としての形態を述べれば、反応原理としては太陽光等の光を受けたいわゆる光触媒といわれるチタニア(TiO<sub>2</sub>)がその電子eを受けて電極へと引き渡し、その後チタニア電極に残ったホール(h<sup>+</sup>)は電解質のヨウ素イオンを還元し、I<sup>-</sup>をI<sub>3</sub><sup>-</sup>へと変える。この還元されたヨウ素イオンは対極で再び電子を受けて酸化され、両極間をサイクルすることによって電池となるというものである。

【0015】このための太陽光の吸収範囲を広げるために通常は光触媒層の表面に色素の層を形成する(或いはその内部に吸着することも含む)ことが行われる。即ち、色素の層によって太陽光の吸収範囲を広げ、これと電解質の界面に照射された入射光によって酸化チタンの表面に形成された色素と電解質が接触する界面では、光によって励起されたヨウ素(I<sup>-</sup>)イオン3個が電子e2個を放出してヨウ素(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)イオンに酸化される。そしてこのヨウ素(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)イオンは電界によって電極へ移動してここで電子e2個を受けとてヨウ素(I<sup>-</sup>)イオンに還元されるもので、電解質は酸化還元体として作用する。

【0016】ここで光触媒とはその結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギーの光を照射したときに価電子帯中の電子の励起が生じて伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、上記活性化された光触媒が空気中の水分や酸素から活性酸素を作り出し、この活性酸素により空気中の有機物や無機ガスと反応する。光触媒酸化物としてはアナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、三酸化ニビスマス等の酸化物が用いられる。中でもゾル状のアナターゼ型酸化チタンTiO<sub>2</sub>が好ましい。ゾル状のものは接触する相手側が親水性であれば、極めて平滑な面を構成することとなるからである。

【0017】太陽電池を構成する透明樹脂板が柔軟性のある素材であり、例えば、P E T、P P、P C、アクリル樹脂フィルムで、光触媒層を形成する際の焼成温度で軟化しない透明な樹脂フィルムが用いられる。

【0018】光触媒層を構成する材料としては、光触媒機能を有するアナターゼ型酸化チタンやルチル型酸化チタン等を含有する光触媒が用いられるが、光触媒機能を有さないアモルファス型過酸化チタンゾル等と、上記光触媒機能を有する光触媒との混合物を含有したものであってもよく、過酸化チタンは光触媒機能を発揮する酸化チタンのバインダーの役目をなすものである。

【0019】光触媒の光励起に用いる光源としては太陽光がそのまま利用できる。そして、光励起に応じて基材表面が親水化されるためには、励起光の照度は0.001mw/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは0.01mw/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは0.1mw/cm<sup>2</sup>以上とするのがよい。

【0020】ここで、光触媒性酸化物粒子が外気と接するように霧出した光触媒塗膜層について述べると、基本的には光触媒を含有するコーティング組成物を導電性膜の表面に固定せしめることによるもので、上記コーティング組成物の塗装方法としては、スプレー法、ディップ法、フローコーティング法、ロール法、刷毛塗り等の公知の方法が採用される。即ち、後述するようにコロナ放電処理した表面に水とチタン酸化物とを含む水溶液を塗布して酸化チタン塗膜層を形成するものであり、この光触媒層の焼き付け温度は60～160°Cで30～60分間の焼成で十分である。

【0021】光触媒能を有するアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の膜厚は0.01～1.0μm、好ましくは0.05～0.5μm、更に好ましくは0.1～0.3μmであり、0.01μm以下であるとピンホール等の塗装の欠陥等の不具合が出やすくなり、1.0μm以上では、光の干渉による虹色の模様が強くなる。

【0022】かかる光触媒層は、酸化チタンTiO<sub>2</sub>の表面にルテニウム錯体からなる色素層を形成或いは吸着させて構成される。かかる色素としては、太陽光の波長範囲に吸収機能が改善される物質であればよく、ルテニウム錯体のほかに、クロロフィル、ローダミンがある。

【0023】電解液としてはレドックス酸化還元溶液が用いられ、具体的には光の照射と電子の供給によって異なる複数の酸化の状態の間を迅速に変化する陰イオンのカップルであれば電解質として用いることができる。このような性格を有する陰イオンカップルとして、ヨウ素(I<sup>-</sup> / I<sub>3</sub><sup>-</sup>)の他に、例えば臭素(Br<sub>2</sub><sup>-</sup> / Br<sup>-</sup>)、塩素(ClO<sup>-</sup> / Cl<sup>-</sup>)などのハロゲンカップルがある。イオン化の程度はI > Br > Clとなる。尚、電解液は布、紙等にて代表される多孔質材に含浸して使用されるのが一般的である。

【0024】尚、電極は通常はSnO<sub>2</sub>が選択され、更にその上に光触媒層を設けて構成されるが、光触媒薄層の形成は比較的難しい技術を要しており、できるだけ平易な工程で薄層が形成されるのがよい。

【0025】本発明では酸化錫の表面を親水性とし、この上に光触媒を含有する水溶液を塗布し、これを低温にて焼き付けて光触媒層を形成するものであって、このようにすることによって薄く平滑な光触媒層が形成されることになる。

【0026】この被塗布表面(SnO<sub>2</sub>)を親水性とする手段としては、かかる表面をコロナ放電処理、プラズマ放電処理、紫外線処理、オゾン処理等を行って親水処理するもので、塗布層に対して親水性(ぬれ特性)及び/又は反応性を向上させるものである。

【0027】ここで親水化処理の第1例としてコロナ放電処理について説明する。塗布層表面をコロナ放電処理するに、塗布層の表面には上記コロナ放電による電子の衝突や二次的に発生するオゾンや紫外線の作用により、

反応性の高い活性基が発生するので、塗膜層とのぬれ特性や反応性を向上させることができ、接着性が極めて向上することとなる。

【0028】ここでコロナ放電処理を説明する。図1に示すように、被処理物であるパネル10の処理面10Sに、コロナ放電装置20により上記処理面10Sをコロナ放電処理する。上記処理面10Sは、上記コロナ放電による電子の衝突や二次的に発生するオゾンや紫外線の作用により、反応性の高い活性基が発生するので、上記処理面10Sのぬれ特性や反応性を向上させることができる。

【0029】尚、コロナ放電処理及び後述する各種処理による当該表面の親水化は、水の接触角は10～40度程度がよい。40度以上であると塗布される水溶液をはじいて均一な塗膜を得ることが難しくなり、又、10度以上であれば水溶液を十分に塗膜することができるからである。

【0030】上記コロナ放電装置20は、図2に示すように、上記処理面10Sに近接して設置される第1の電極21と、上記第1の電極21と被処理物10に対して同じ側に、上記第1の電極21に近接して設置された第2の電極22との間に、高周波発振器23Aと高圧トランス23Bとを備えた高電圧発生装置23により、高電圧の高周波電圧を印加して上記電極21、22間にコロナ放電を発生させるもので、具体的には、上記第1の電極21は、上記処理面10Sの表面を回転しながら移動するロール状の被覆部材24により被覆されたステンレス製棒から構成される。又、第2の電極22はステンレス製の平板から構成され、上記被覆部材24の回転に伴って、上記第1の電極21と所定の距離を保持しながら上記処理面10S上を移動する。従って、上記第1の電極21と第2の電極間でコロナ放電を発生させながら、上記第1の電極21と第2の電極を処理面10S上に沿って移動させることにより、上記処理面10Sを均一にコロナ放電処理することができる。尚、被処理物を互いに対向する放電電極と対向電極との間に設置するタイプのコロナ放電処理装置を用いてもよいことは勿論である。

【0031】次に、図3(a)に示すように、上記コロナ放電処理した処理面10Sに光触媒を含有する水溶液を塗布し、これを低温にて焼き付けて光触媒層12を形成するものであって、このようにすることによって薄く平滑な光触媒層が形成されることになる。

【0032】この光触媒層12としては、例えば、図3(b)に示すように、上記コロナ放電処理された処理面10S上に酸化チタン層12(塗膜層)が形成される。かかる層12は光触媒機能を有するアナターゼ型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)やルチル型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)等の光触媒から形成されるが、光触媒機能を有さないアモルファス型過酸化チタンゾル等と、上記光触媒機能を

有する光触媒体との混合物を含有したものであってもよい。

【0033】かかるコロナ放電処理した後に塗布して形成した上記の塗膜層は、発生した電子の衝突等により反応性の高い活性基が発生するので、水の接触角が小さく、ぬれ性や反応性も高く優れた塗膜層を得ることができ。以下の処理手段にあっても水の接触角は小さく、ぬれ性や反応性も高く優れた塗膜層が得られる。

【0034】本発明における表面処理の第2は、紫外線処理を行うことで被処理表面（通常は樹脂表面）を親水化するものであり、その紫外線の波長が150～365nmであることが好ましい。波長が365nm以上の紫外線では、樹脂表面の親水化を十分に行うことができず、一方、広範囲で使用されている紫外線ランプから150nm以下の波長を得ることは困難だからである。更に、上記紫外線処理をする際に、空気、水蒸気、オゾン雰囲気下で行なうことが好ましく、空気中の酸素やオゾン、水を反応させることで、表面にカルボニル基、カルボキシル基、水酸基等を生成させ、表面を親水化させることによって水系塗料を均一かつ強固に塗工しやすくなるからである。特に、材料表面に水を付着させ、紫外線処理を行うと表面の親水化効率を上げることができる。

【0035】紫外線処理装置に用いられる紫外線光源としては、低圧紫外線ランプが好ましい。低圧紫外線ランプは、254nmと184.9nmの光を主成分とした、短波長がピークとなっており、照射されるエネルギーは非常に大きく、基材の親水化に適しているからである。即ち、処理する表面に所定の距離を保ちつつ紫外線を照射していくことにより、表面を均一に処理することができる。

【0036】本発明の第3の表面処理手段として、プラズマ放電処理が採用されるが、この場合、活性ガス種中で行なうのがよく、ガス種がAr、O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、空気(O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>等)が用いられ、極性基を表面に導入できるものであれば特に限定はない。望ましくは、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>がよい。プラズマ処理する際のチャンバー内の真空度は10～0.1torr、好ましくは1～0.1torrである。これにより、表面を均一に処理することができる。処理時間は1～60分である。

【0037】アーク放電の発生の際に生じる電離したガスの電子による自由電子とそれによる陽イオン及び未だ電離されていない中性ガスからなり、正電荷と負電荷の夫々の密度が等しく電気的中性状態に有るガスをプラズマというが、被処理表面はこのプラズマ放電処理による電子の衝突や、処理雰囲気中に含まれる気体の作用により、反応性の高い活性基が発生するので、ぬれ性や反応性を向上させることができるものである。それにより、前例の処理と同じくこの層上に形成される表面層との接着性が極めて向上することとなる。

【0038】図4はプラズマ放電処理装置40の概要であるが、チャンバー41内に処理面10Sに近接して設置される第1の電極42と、上記第1の電極42と上記処理面10Sに対して反対側に設置された第2の電極43と、高圧トランス44を備えた電源装置45を備えたものである。チャンバー41は真空ポンプ46と気体ポンベ47を備え、チャンバー41内の雰囲気ガスを入れ替えるものであり、電極42と43との間に高電圧を印加して上記電極42、43間にプラズマ放電を発生させて、気体を活性化させて処理面10Sを均一に処理するものである。図4における処理面10Sへの塗膜層12等の形成も同様である。

【0039】尚、オゾン処理についても特に言及はしないが、適当なオゾナイザーを用いて被処理表面を処理し、水の接触角を上記のような関係とする処理を行うこととなる。

【0040】

【実施例】（実施例1：コロナ放電処理）

1) 厚み100μmのPETフィルム（A）上にSnO<sub>2</sub>層（アノード電極）（B）を設け、出力9kWのコロナ放電処理を施した。処理条件は放電電極からの距離を30mmに保ち、30mm/秒のスピードで均一にコロナ放電処理を施した。水の接触角は20度であった。そして、アモルファス型過酸化チタンと光触媒能をもつアナターゼ型酸化チタンの混合水溶液（TAK-70、1.70重量%の酸化チタンと過酸化チタンを含む水溶液、酸化チタン：過酸化チタン=7:3、（TAO社製））を、コロナ処理後、1時間以内にスプレーで0.15g/100cm<sup>2</sup>となるように塗布する。これを3回繰り返し、室温で乾燥させた後、140°Cで30～60分焼成（C）した。

【0041】2) 有機色素としてルテニウム色素Ru(etc bpy)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>・2CH<sub>3</sub>CNの3×10<sup>-4</sup>mol/1エタノール溶液にして、1)のガラス板を10時間浸漬して酸化チタン層に吸着させた（D）。

【0042】3) 電解液（E）として、ヨウ化リチウム0.5M水溶液とヨウ素0.05M水溶液を1:1で混合したものを用いた。

【0043】そして、1)におけるSnO<sub>2</sub>層（F）を設けたPETフィルム（G）を対極（カソード電極）とし、この間に3)の電解液を封入し、端部をテープにてシールした。

【0044】2枚のSnO<sub>2</sub>間に電圧計を接続し、晴れた日に太陽光を当てたところ、0.7Vの起電力を生じた。かかる電池は柔軟性を有し曲げることができる。このため、従来のガラス基板を使用した太陽電池には全くできない、曲面への取り付けもできる太陽電池となつた。図5は得られた電池の主要部の断面図である。

【0045】（実施例2：紫外線処理）コロナ放電処理

の代わりに、紫外線処理装置（センジニアリング製 SU V 110 GS 36）を用い、処理面と低圧紫外線ランプとの距離を1.5 cmに保って、常圧にて5分間、紫外線処理を行った。水の接触角は25度であった。次いで、実施例1と同様な処理を行って光触媒層を形成し湿式太陽電池を得た。起電力0.68 Vを得た。

【0046】（実施例3：プラズマ放電処理）チャンバー内を真空引き後、酸素を充填し、圧力1 torrとし、100 Wの電圧を5分かけ放電処理した。水の接触角は20度であった。次いで、実施例1と同様な処理を行って光触媒層を形成し湿式太陽電池を得た。電池の起電力は0.71 Vであった。

【0047】（実施例4）オゾナイザー装置を用いて表面処理を行った。水の接触角は20度であった。次いで、実施例1と同様な処理を行って光触媒層を形成し湿式太陽電池を得た。起電力0.7 Vを得た。

【0048】（比較例）従来の技術では、本発明のPETフィルムに代えてガラス基板を用い、光触媒層を構成する酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）をエチレン glycolに溶かして分散させたものを、ガラス基板上にスパッタリングで設けたSnO<sub>2</sub>上にコーティングして400～500°Cの高温下で数時間焼成し固化させることとなり、熱エネルギーのロスは勿論のこと、製造工程の管理上も極めて難しいものであった。

【0049】一方、本発明にあっては、過酸化チタン/酸化チタン混合物水溶液を塗布したものを比較的低温にて加熱することで、過酸化チタンがバインダーとなりSnO<sub>2</sub>上に酸化チタン粒子を焼成でき、簡単に光触媒層を形成できることとなった。勿論、従来の太陽電池では曲面には装着できないが、本発明の太陽電池では曲面への取り付けもできる。

#### 【0050】

【発明の効果】低温で光触媒層を焼成できるため太陽電池が安くでき、環境に対する負荷も少なく製造できることとなる。このため、自然エネルギーを十分に利用できるようになり、環境保全に寄与し、次世代エネルギーとして期待できる。そして、曲面への装着もできるため、その利用分野が極めて広くなった。又、ガラス基材に比

べ軽量化が可能となったもので、住宅の屋根等にこの太陽電池を乗せる際に建物の補強が不要となる等の特徴がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のコロナ放電処理による処理法を示す図である。

【図2】図2は本発明のコロナ放電処理装置の構成を示す図である。

【図3】図3は本発明の塗膜層の形成工程を示す図である。

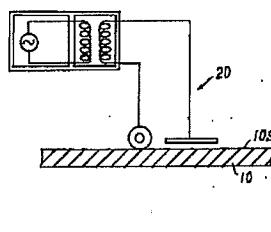
【図4】図4は本発明のプラズマ放電処理装置の構成を示す図である。

【図5】図5は得られた電池の主要部の断面図である。

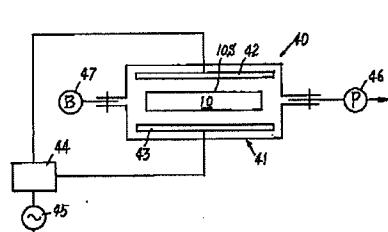
#### 【符号の説明】

- 10…基材、
- 10S…処理面、
- 12…塗膜層、
- 20…コロナ放電処理装置、
- 21…第1の電極、
- 22…第2の電極、
- 23…高電圧発生装置、
- 24…ロール状の被覆部材、
- 40…プラズマ放電処理装置、
- 41…チャンバー、
- 42…第1の電極、
- 43…第2の電極、
- 44…高圧トランス、
- 45…電源装置、
- 46…真空ポンプ、
- 47…気体ポンベ、
- A…PETフィルム、
- B…アノード電極、
- C…光触媒層、
- D…色素、
- E…電解液、
- F…カソード電極、
- G…PETフィルム。

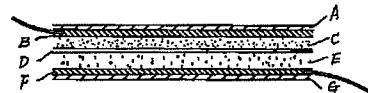
【図1】



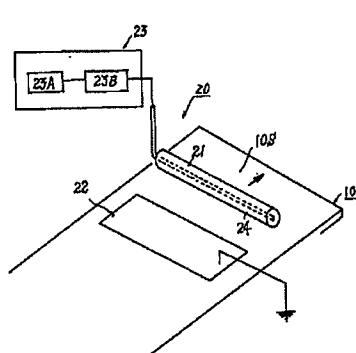
【図4】



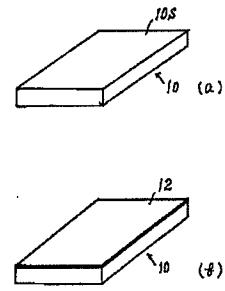
【図5】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB13 CB29 FA03 FA30  
GA05  
5H032 AA06 AS16 BB00 BB02 BB05  
BB07 CC16 EE02 EE03 EE04  
EE09 EE15 EE18 HH06